



ISSN (E): 2181-4570

## СИНТЕЗ УРЕТАНОВОГО ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА И КАРБАМИДА

\*Сафаров А.М., \*Тураев Х.Х., \*Аликулов Р.В., Киёмов Ш.Н.

\*Термезский государственный университет,  
Ташкентский научно-исследовательский институт химической  
технологии

### Аннотация

В статье приведены результаты синтеза и исследования по получения уретановой олигомер на основе глицерина и карбамида. Доказано метод синтеза, химический состав и химические связи полимера с методом ИК-спектроскопия. Приведены меры по применению полученного полимера с повышенной термостойкостью и других технологических качеств.

**Ключевые слова.** Глицерин, карбамид, уретан, олигомер, полимер, вязкость, адгезия, изоцианат.

## SYNTHESIS OF URETHANE OLIGOMER BASED ON GLYCERIN AND UREA

\*Safarov A.M., \*Turaev H.Kh., \*Alikulov R.V., Kiyomov SH.N.

\*Termez State University,  
Tashkent Research Institute of Chemical Technology

### Annotation

The article presents the results of the synthesis and research on the production of urethane oligomer based on glycerol and urea. The synthesis method, chemical composition and chemical bonds of the polymer with the method of IR spectroscopy have been proven. Measures are given for the use of the resulting polymer with increased heat resistance and other technological qualities.

**Keywords.** Glycerin, urea, urethan, oligomer, polymer, viscosity, adhesion, isocyanate.

**Введение.** На сегодняшний день во всем мире существует необходимость научно обосновать следующие проблемы для улучшения свойств и эффективного использования уретановых полимеров: разработка неизотопных методов синтеза





уретансодержащих полимеров; создание новых уретановых олигомер двухкомпонентных систем на основе глицерина и карбамидных соединений; получение полимерных композиционных материалов на основе полиуретановых связующих; создание составов, способных целенаправленно изменять адгезионные, антикоррозионные, статические и динамические свойства полиуретанов [1].

Карбамидные соединения обычно иллюстрируется трехчленными кольцами, известными как карбогруппа. Обычно это низкомолекулярное соединение. Наиболее распространенным типом является карбамид. Карбамидные соединения с низкой молекулярной массой обычно имеют высокую вязкость и существуют в жидком состоянии. Высокомолекулярные карбамидные соединения встречаются в твердом состоянии [2, P. 8517-8522]. В зависимости от химической структуры смолы, они могут обладать превосходными электрическими свойствами, термостабильностью, устойчивостью к ультрафиолетовому излучению и атмосферостойкостью [3, 15 P.1158-1162]. Помимо линейных смол, они могут быть циклоалифатическими, трифункциональными и тетрафункциональными смолами [4, P. 290-297; 6, P. 109-114]. Отвержденные смолы характеризуются высокой адгезией к металлам, стеклу, бетону и др. материалам, механической прочностью, тепло-, водо- и химстойкостью, хорошими диэлектрическими показателями [5, P. 70856– 70867]. Технологические и физико-механические свойства композиций на основе карбамидных соединений регулируют в широком диапазоне совмещением с различными мономерами, олигомерами и полимерами, с минеральными и органическими наполнителями. Карбамиды используют как основу высокопрочных связующих, клеев, заливочных и пропиточных электроизоляционных компаундов, герметиков, лаков, пенопластов [6, P. 961-969].

**Методы.** Традиционные способы получения уретановых олигомер, имеющие промышленное значение, основаны на взаимодействии ди- или полиизоцианатов с соединениями, содержащими в молекуле не менее двух гидроксильных групп. Способ получения основан на применении глицерина, которые являются малотоксичными [7. С 31-36]. Полиуретаны можно получать реакциями полиприсоединения и поликонденсации, из которых практическое

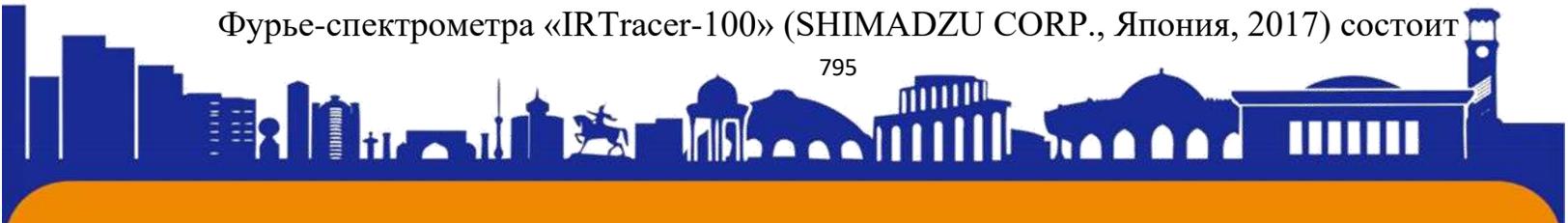




применение получила реакция полиприсоединения, основанная на взаимодействии глицерина с соединениями, содержащими трех гидроксильных групп в молекуле. Синтез линейных уретанов олигомер на основе глицерина и карбамида протекает по общей схеме [8, 94 с.]. Поликонденсационный метод получения полиуретанов основывается на реакции бисхлорформиата с диамином. В работе А. Каусара, С. Зульф리카ра и М.И. Сарвара изучен способ получения полиуретана по традиционному методу. Исследована конденсационная полимеризация N-(4-гидроксibenзал) N'(4-гидроксифенил) тиомочевины и метилендиизоцианата [9, P. 368-376].

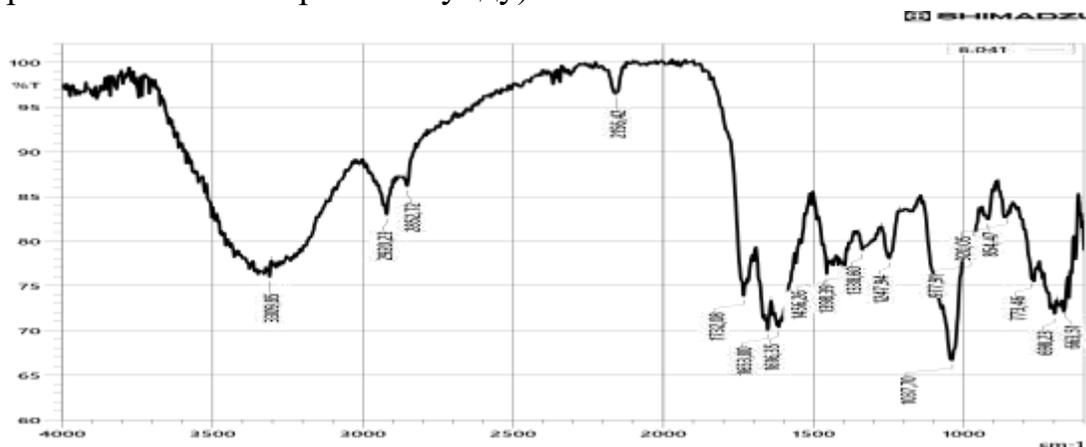
**Экспериментальная часть.** В качестве основных реагентов для синтеза уретановых олигомер марки ГКУ применяли глицерин, мочевины и формалин. В колбу всыпают 75 г карбамида, подключают нагрев и настраивают термореле на 125°C. Как только карбамид начинает расплавляться включают механизм перемешивания и при перемешивании прокапывают 36 г глицерина, не снижая температуру реакционной массы ниже 65°C. После доливания глицерина, продолжают перемешивать массу в течение 10 минут. Далее на протяжении 80 минут поднимают температуру реакционной массы до 140°C. В это время приготавливают водный раствор карбамида. Для этого в коническую колбу помещают 45 г карбамида, наливают 15 мл раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,5Н и 170 г раствора формальдегида с 30 %-ой концентрацией. Затем, когда температура реакционной массы достигнет 140°C, в капельную воронку наливают предварительно приготовленный водный раствор карбамида и формальдегида. Во время вливания раствора в колбу, температура реакции снижается до 120°C. После полного вливания раствора, реакцию продолжают при этой же температуре и перемешивают в течение 50 минут. Полученный полиуретан ГКУ представляет высоковязкую жидкость коричневого цвета. Данный олигомер хорошо растворяется в полярных растворителях.

**Анализ результатов исследования.** Для подтверждения состава полиуретанов полученный продукт направлен на ИК-спектроскопические исследования. ИК спектры синтезированных соединений снимали на спектрофотометрах «IRTracer-100». Образцы брали в виде растворов вязко-жидких олигомеров в определённых растворителях. Комплект Инфракрасного Фурье-спектрометра «IRTracer-100» (SHIMADZU CORP., Япония, 2017) состоит





из приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle-10 и призмы diamond/ZnSe (спектральный диапазон по шкале волновых чисел -  $4000 \div 450 \text{ см}^{-1}$ ). Параметры Фурье-спектрометра «IRTracer-100»: разрешение -  $4 \text{ см}^{-1}$ , чувствительность соотношение сигнал/шум - 60,000:1; скорость сканирования - 20 спектров в секунду).



**Рисунок 1. ИК-спектр синтезированного полиуретана марки ГКУ на основе глицерина и карбамида**

ИК спектр содержит слабые полосы поглощения валентных колебаний связей  $\text{-C-N}$  в области  $2920,3\text{-}2852,72 \text{ см}^{-1}$  и деформационных колебаний гидроксильных групп в области  $1037,70 \text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения в области  $1616,35 \text{ см}^{-1}$  объясняет наличие  $\text{-CO-NH}_2$  группы. ИК-спектр содержит полосу поглощения  $59$  в области  $1653,00 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую  $\text{-NH}_2$  группам. Полоса поглощения в области  $854,47 \text{ см}^{-1}$ , соответствует валентным колебаниям  $\text{C-N}$  групп.  $\text{C-O-C}$  группа вызывает асимметрические валентные колебания в области  $1173,68 \text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения в области  $1247,94 \text{ см}^{-1}$ , соответствует валентным колебаниям  $\text{-O-CO-O-}$  групп. Полоса поглощения в области  $1732,08 \text{ см}^{-1}$  показывает наличие незамещенной уретановой группы. На ИК спектре наблюдаются широкие и сильные полосы поглощения в области  $3309,85 \text{ см}^{-1}$ . Поглощение, вызванное водородной связью, проявляется в этой области в случае полимеров.

Результаты ИК спектроскопии показывают наличие амидных ( $\text{-CO-NH}_2$ ) групп, которые могут образоваться только по концам макромолекул полимера. Далее по расшифровке спектров ИК можно видеть наличие уретановых ( $\text{R-O-CO-N}$ ) групп. Это значит, что макромолекула полимера содержит уретановую





группу не только по краям цепи, но и во внутренних сегментах. Наличие карбонатной (-O-CO-O-) группы свидетельствует о том, что некоторые незамещенные уретановые группы вступали в реакцию с гидроксильными группами глицерина или концевыми гидроксильными группами макромолекул полимера.

**Выводы.** Таким образом, по исследованиям ИК спектроскопии можно сделать вывод, что по проведенным реакциям, с целью синтеза полиуретана, получены полимерные соединения, содержащие уретановые группы, линейного и мало разветвленного вида. По краям полиуретана могут находиться незамещенные уретановые группы, а также гидроксильные группы.

#### Список использованных литератур

1. В.К. Крыжановский. «Теоретические аспекты варьирования статических и динамических свойств густо сетчатых полимеров» Сборник научных трудов – Пластмассы со специальными свойствами / под общ. ред. Лаврова Н.А. – СПб. «Профессия» 2011. – 344с.
2. Jin FL, Ma CJ, Park SJ. Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering*. 2011; 528: P. 8517-8522.
3. Yoo MJ, Kim SH, Park SD, Lee WS, Sun JW, Choi JH, Nahm S. Investigation of curing kinetics of various cycloaliphatic epoxy resins using dynamic thermal analysis. *European Polymer Journal*. 2010; 46: P.1158-1162.
4. Kwak GH, Park SJ, Lee JR. Thermal stability and mechanical behavior of cycloaliphatic– DGEBA epoxy blend system initiated by cationic latent catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000; 78: P. 290-297.
5. R. Menard, C. Negrell, M. Fache, L. Ferry, R. Sonnier, G. David, From a biobased phosphorus-containing epoxy monomer to fully bio-based flame-retardant thermosets. *RSC Adv*. 5 (2015) P. 70856–70867.
6. Кочнова, З. А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты / З.А. Кочнова, Е.С. Жаворонок, А.Е. Чалых – М.: Пэйнт-медиа, 2006. – 200 с. 9. Li-Yung Zhao. Mechanical properties and curing kinetics of epoxy resins cures by various amino-terminated polyether's // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2010. – Vol. 28., № 6. – P. 961-969.





ISSN (E): 2181-4570

7. Берлин А.А. О синтезе и полимеризации глицидилуретанов / А.А. Берлин, А.К. Дабагова // Высокомолекуляр. соед.— 1959. Т. 1. - № 7. - С. 946-950.
8. Синтез и свойства полиуретанов: Лабораторный практикум по дисциплине «Химия полиуретанов» / Сост. Н.Н. Терентьева, В.А. Данилов, М.В. Кузьмин, С.М. Верхунов и др. Чуваш. ун-т. Чебоксары, 2005. 94 с.
9. Kausar A, Zulfiqar S, Sarwar MI. High performance segmented polyurethanes derived from a new aromatic diisocyanate and polyol. Polymer degradation and stability. 2013; 98: P. 368-376.

